

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-155928

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月19日

B 01 D 53/22

A-7824-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 有機物・水系混合溶液の濃縮・脱水装置

⑯ 特 願 昭62-313782

⑰ 出 願 昭62(1987)12月10日

⑱ 発 明 者 末 松 日 出 雄 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社内

⑲ 発 明 者 原 田 和 夫 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社内

⑳ 発 明 者 仁 頃 建 太 郎 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 日立造船株式会社内

㉑ 出 願 人 日立造船株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目6番14号

㉒ 代 理 人 弁理士 岸本 瑛之助 外4名

#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

有機物・水系混合溶液の濃縮・脱水装置

#### 2. 特許請求の範囲

有機物・水系混合溶液を蒸気化する蒸気発生器と、蒸気発生器から来る蒸気を膜分離する少なくとも1基の膜分離器と、膜分離器に配された製品抽出し管に設けられた製品凝縮器と、膜分離器から蒸気発生器に配された逆流管に必要に応じて設けられた水蒸気凝縮器と、膜分離器の2次側に設けられた真空手段とを備えている、有機物・水系混合溶液の濃縮・脱水装置。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 産業上の利用分野

この発明は、含水エタノールのような有機物・水系混合溶液を膜分離処理して、有機物を濃縮、分離、脱水する装置に関する。

##### 従来技術およびその問題点

従来、有機物・水系の混合物から当該有機物を濃縮、分離、脱水する装置としては、蒸留塔

や抽出塔のように気液平衡関係を利用する物理化学的手法による装置、シリカゲル・臭化リチウム、塩化リチウムなどの吸水性物質を用いる化学的手法による装置があった。

しかし、これらの方法はいずれもつぎのような問題を有していた。

まず、上述の物理化学的手法による装置の場合について説明する。第9図にエタノール・水系の気液平衡関係(系の圧力760mmHg)と、酢酸・水系の気液平衡関係(系の圧力400mmHg)とをそれぞれ示す。いま蒸留でこれら2つの系の各成分をそれぞれ濃縮・分離しようとすると、エタノール・水系においては第9図中のA点に共沸点が存在するため、蒸留塔の段数を増加させても、この混合物は共沸点の濃度までしか濃縮されない。また酢酸・水系混合物の場合、気液間の組成比があまり大きく変化しないため、蒸留塔での濃縮には非常に多くの段数が必要であり、そのため設備費および装置の運転費が高かついた。このような例としては、ほか

にイソプロパノール・水系、アセトン・水系、ジオキサン・水系などの混合溶液がある。

一方、上述の化学的手法による装置の場合には、エタノール・水系のように化学的性質に多くの類似点を有する成分系では、一方の成分（ここでは水）のみを除去することは極めて困難であった。さらに系に添加された吸水性物質を除去する工程が必要となる上に、連続操作とするためには、吸収ないし吸着した水分を脱着させて、吸水性物質を再生する装置が必要となり、工程がはなはだ複雑なものとなった。

この発明は、上述の如き実情に鑑み、上記物理化学的手法および化学的手法の各問題点をすべて解決して、有機物・水系混合溶液から有機物を簡便な操作で安価に濃縮、分離さらには脱水することができる装置を提供することを目的とする。

#### 問題点の解決手段

この発明は、上記目的の達成のために、有機物・水系混合溶液を蒸気化する蒸気発生器と、

ン法など各種の方法が適用できる。

真空手段としては、真空ポンプ、エジェクタなどが用いられる。

また対象となる有機物・水系混合溶液の代表例としては、メタノール・水系、エタノール・水系、プロパノール・水系のようなアルコール・水系混合溶液、アセトン・水系のようなケトン・水系混合溶液、酢酸・水系のような有機酸・水系混合溶液が挙げられる。

#### 実施例

つぎに、この発明の実施例について図面を基に具体的に説明する。以下の実施例では、混合溶液の例としてエタノール・水系混合液が用いられている。

##### 実施例 1

第1図において、濃縮・脱水装置は、有機物・水系混合溶液を蒸気化する蒸気発生器(1)と、蒸気発生器(1)から来る蒸気を膜分離する膜分離器(2)と、膜分離器に配された製品抽出し管に設けられた製品凝縮器(3)と、膜分離器(2)

蒸気発生器から来る蒸気を膜分離する少なくとも1基の膜分離器と、膜分離器に配された製品抽出し管に設けられた製品凝縮器と、膜分離器から蒸気発生器に配された還流管に必要な応じて設けられた水蒸気凝縮器と、膜分離器の2次側に設けられた真空手段とを備えている、有機物・水系混合溶液の濃縮・脱水装置である。

蒸気発生器としては、充填塔形式のものが一般的であるが、蒸留塔、ストリッパー、フラッシュ蒸発器なども使用できる。

膜分離器は、水選択透過膜を有するものでも、有機物選択透過膜を有するものでもよい。また膜分離器の膜面積が大きい、または膜の分離性能が優れている場合には、膜分離器を1基設けて分離工程を1段で行なうことができるが、膜面積が小さい場合や分離性能が低い場合には膜分離器を複数基設けて、多段膜分離を行なうこともできる。さらに上記の2つの形式の膜分離器を組合せて直列に設置してもよい。膜分離方法としては、逆浸透法、パーバレーショ

から蒸気発生器(1)に配管された還流管に設けられた水蒸気凝縮器(4)と、膜分離器(2)の2次側に設けられた真空ポンプ(5)とを備えている。

還流管には凝縮器(4)の後流側に液ポンプ(6)が設けられている。この実施例では、蒸気発生器(1)として、塔底部にヒータ(7)を備えた充填塔形式のものが用いられている。

上記構成の装置において、混合溶液が蒸気発生器(1)の塔頂部に供給されると、この溶液は塔底部のヒータ(7)によって発生させられた水蒸気と気液接触し、混合溶液とほぼ平衡な蒸気になる。

こうして生成された混合蒸気はついで膜分離器(2)の1次側に送られる。膜分離器(2)は水選択透過膜(2a)を有しており、その2次側は真空ポンプ(5)で1次側より減圧状態にされている。そのため混合蒸気のうち水蒸気が主として2次側へ透過し、水蒸気凝縮器(4)で凝縮される。生成した凝縮水は液ポンプ(6)で再び蒸気

発生器(1)へ還流される。真空ポンプ(5)から出る排気は系外へ排出される。

また、膜分離器(2)の1次側では、水蒸気の透過に伴って混合蒸気が徐々に濃縮されていき、得られたエタノール濃縮蒸気が製品抽出し管の製品凝縮器(3)で凝縮され、製品として濃縮エタノールが得られる。

蒸気発生器(1)の塔底からは低濃度のアルコールを含みほとんど水からなる缶出液が系外へ排出される。

#### 実施例2

第2図において、この実施例では膜分離器(2)から蒸気発生器(1)への還流管に、実施例1の水蒸気凝縮器(4)および液ポンプ(6)の代わりに、圧縮機(8)が設けられている。そして膜分離器(2)の2次側から出た膜透過物すなわち水蒸気は蒸気状態でそのまま圧縮機(8)で蒸気発生器(1)へ戻される。この実施例のその他の構成は実施例1のものと同一である。

#### 実施例3

0 vol%のエタノール・水系混合溶液は蒸気発生器(1)で蒸気化され、エタノール含量40%の混合蒸気が生成せられる。この混合蒸気はまず第1膜分離器(12)の1次側に送られ、ここでエタノール含量80 vol%まで濃縮される。得られた濃縮蒸気はついで第2膜分離器(22)の1次側へ送られ、ここでエタノール含量99.5 vol%に濃縮され、製品エタノールが得られる。

他方、第2膜分離器(22)の2次側から出たエタノール含量15 vol%の水蒸気は水蒸気凝縮器(4)で凝縮され、凝縮水は液ポンプ(6)で蒸気発生器(1)へ戻される。水蒸気凝縮器(4)に残った排気は第1膜分離器(12)の2次側から出る排気とともに系外へ廃棄される。この排気のエタノール含量は0~1 vol%である。蒸気発生器(1)の塔底から出る缶出液のエタノール含量も0~1 vol%である。

この実施例のその他の構成は実施例1のものと同一である。

こうして、この実施例では、有機物の透過阻

この実施例では、第10図および第11図に示すように、分離膜の1次側すなわち供給側の有機物濃度が低い範囲で、有機物の透過阻止率が高くかつ透過物すなわち水の透過速度が速く、1次側の有機物濃度が高くなるにつれて、有機物の透過阻止率が低下するとともに、透過速度も急激に遅くなるような特性を有する混合溶液が適用される。

第3図において、膜分離工程は多段化され、水選択透過膜(12a)を有する第1膜分離器(12)の1次側に、さらに水選択透過膜(22a)を有する第2膜分離器(22)が接続されている。そして第2膜分離器(22)の2次側から蒸気発生器(1)への還流管に水蒸気凝縮器(4)および液ポンプ(6)が設けられ、第2膜分離器(22)の1次側に配された製品抽出し管に製品凝縮器(3)が設けられている。また第1および第2膜分離器(12)(22)の各2次側は弁(9)(10)を介して真空ポンプ(5)に接続されている。

上記構成の装置において、エタノール含量1

止率が高い組成範囲では透過物が廃棄せられるので、プロセスが簡略化され、経済性が高められる。

#### 実施例4

第4図において、この実施例では膜分離器として有機物選択透過膜(32a)を有する膜分離器(32)が設けられている。そして膜分離器(32)の1次側から蒸気発生器(1)へ配された還流管に水蒸気凝縮器(4)および液ポンプ(6)が設けられ、他方、膜分離器(32)の2次側には製品凝縮器(3)および真空ポンプ(5)が設けられている。

上記構成の装置では、膜分離器(32)の1次側に残った水蒸気が凝縮されて、凝縮水が蒸気発生器(1)へ戻される。他方、膜分離器(32)の2次側へ透過した有機物はやはり凝縮されて生成した濃縮液が製品アルコールとして得られる。

この実施例のその他の構成は実施例1のものと同一である。

#### 実施例5

第5図において、この実施例では膜分離器(32)

から蒸気発生器(1)への還流管に、実施例4の水蒸気凝縮器(4)および液ポンプ(6)の代わりに、圧縮機(8)が設けられている。そして膜分離器(32)の1次側から出た水蒸気はそのまま圧縮機(8)で蒸気発生器(1)へ戻される。

この実施例のその他の構成は実施例4のものと同一である。

#### 実施例6

第6図において、この実施例では、膜分離器(32)から蒸気発生器(1)への還流管に、実施例4の水蒸気凝縮器(4)および液ポンプ(6)も、実施例5の圧縮機(8)も設けられていない。そして膜分離器(32)の1次側から出た水蒸気はそのまま圧縮機(8)で蒸気発生器(1)へ戻される。

この実施例のその他の構成は実施例4のものと同一である。

#### 実施例7

第7図において、この実施例では、水選択透過膜を有する膜分離器と、有機物選択透過膜を有する膜分離器とが直列に設置されている。

分離器(52)の1次側へ送られ、ここでエタノール含量99.5wt%に濃縮され、製品エタノールが得られる。

他方、第2膜分離器(52)の2次側から出たエタノール含量15wt%の水蒸気および第1膜分離器(42)の1次側に残ったエタノール含量10wt%の水蒸気は、それぞれ水蒸気凝縮器(4)(14)で凝縮され、凝縮水は液ポンプ(6)(16)で蒸気発生器(1)へ戻される。水蒸気凝縮器(4)に残った排気は第1膜分離器(42)の2次側から出る排気とともに系外へ廃棄される。蒸気発生器(1)の塔底から出る銜出液のエタノール含量は0~1wt%である。

この実施例のその他の構成は実施例1のものと同一である。なお、温度、圧力などの操作条件によっては、複数の凝縮器(3)(4)(14)の冷却水を共用することもできる。

#### 実施例8

第8図において、この実施例では真空手段としてエジェクタ(15)を用い、この高圧作動流体

有機物選択透過膜(42a)を有する第1膜分離器(42)の2次側には、さらに水選択透過膜(52a)を有する第2膜分離器(52)が接続され、この接続管に圧縮機(8)が設けられている。そして第2膜分離器(52)の2次側から蒸気発生器(1)への還流管に水蒸気凝縮器(4)および2基の液ポンプ(6)(16)が設けられ、第2膜分離器(52)の1次側に配された製品拔出し管に製品凝縮器(3)が設けられている。また第1膜分離器(42)の1次側から還流管への短絡管にも水蒸気凝縮器(14)が設けられ、第1および第2膜分離器(42)(52)の各2次側はそれぞれ弁(9)(10)を介して真空ポンプ(5)に接続されている。

上記構成の装置において、エタノール含量10wt%のエタノール・水系混合溶液は蒸気発生器(1)で蒸気化され、エタノール含量40%の混合蒸気が生成せられる。この混合蒸気はまず第1膜分離器(42)の1次側に送られ、ここでエタノール含量80wt%の透過物が得られる。得られた濃縮蒸気はついで圧縮された後、第2膜

としての水を製品凝縮器(3)の冷却水として共用する。また、この水を水蒸気凝縮器(4)の冷却水として共用することもでき、逆にこれら凝縮器(3)(4)の冷却水をエジェクタ(15)へ導いて、その高圧作動流体として共用することもできる。

この実施例のその他の構成は実施例1のものと同一である。

エジェクタの使用およびエジェクタの水と凝縮器の冷却水の共用は、他の実施例のプロセスにおいてももちろん可能である。

#### 発明の効果

この発明による装置は、有機物・水系混合溶液を蒸気化する蒸気発生器と、蒸気発生器から来る蒸気を膜分離する少なくとも1基の膜分離器と、膜分離器に配された製品拔出し管に設けられた製品凝縮器と、膜分離器から蒸気発生器に配された還流管に必要に応じて設けられた水蒸気凝縮器と、膜分離器の2次側に設けられた真空手段とを備えているので、本書冒頭で述べたような蒸留による場合の多大な設備費および

装置の運転費や、吸水性物質を用いる化学的方法の場合の吸水性物質の除去および再生の工程を全く必要とすることなく、有機物・水系混合溶液から有機物を簡便な操作で安価に濃縮、分離さらには脱水することができる。

またこの発明の装置によれば、装置の立ち上り、停止および定常運転が容易となり、処理すべき混合溶液が少量であってもこれを支障なく処理でき、装置のコンパクト化を果たすことができる。

(1) … 蒸気発生器、(2)(12)(22)(32)(42)(52) … 膜分離器、(3) … 製品凝縮器、(4)(14) … 水蒸気凝縮器、(5) … 真空ポンプ、(15) … エジェクタ、(6)(16) … 液ポンプ、(7) … ヒータ、(8) … 圧縮機、(9)(10) … 弁。

以上

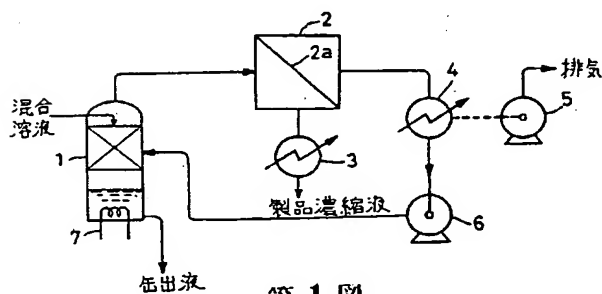
特許出願人 日立造船株式会社

代理人 岸本 瑛之助(外4名)

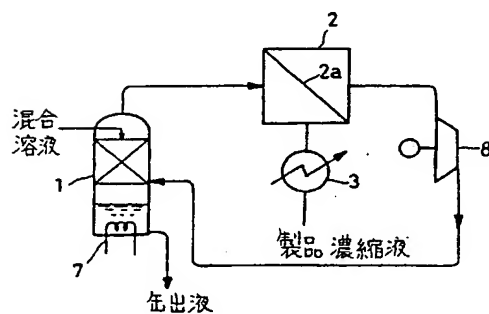


#### 4. 図面の簡単な説明

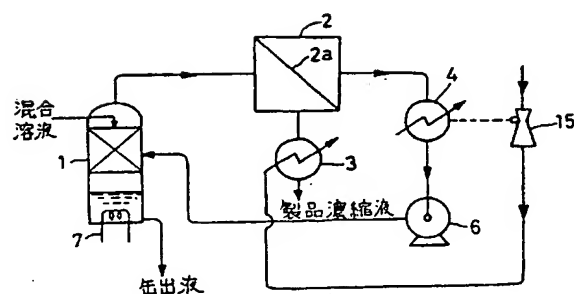
第1図から第8図まではいずれもこの発明の実施例を示すフローシートである。第9図はエタノール・水系混合溶液の気液平衡関係と、酢酸・水系混合溶液の気液平衡関係とをそれぞれ示すグラフである。第10図は膜透過法における1次側の有機物組成と2次側の有機物組成の関係を示すグラフである。第11図は膜透過法における1次側の有機物組成と透過速度の関係を示すグラフである。



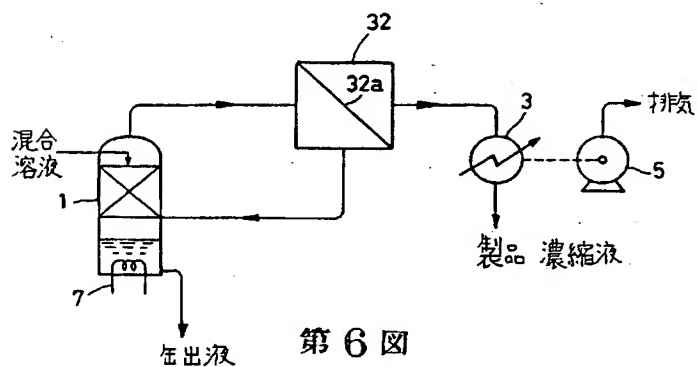
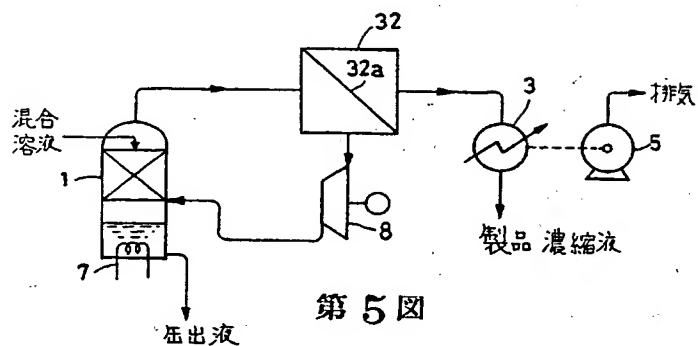
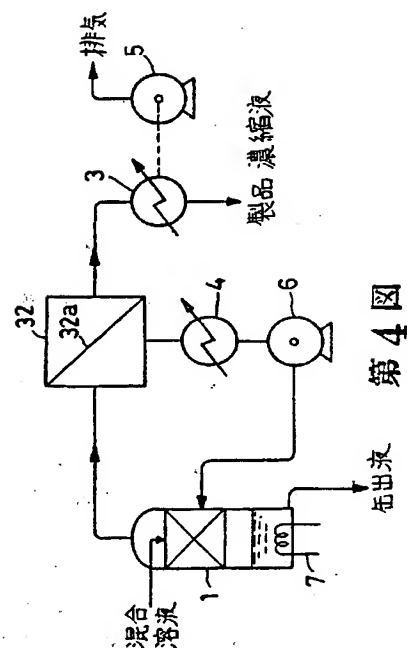
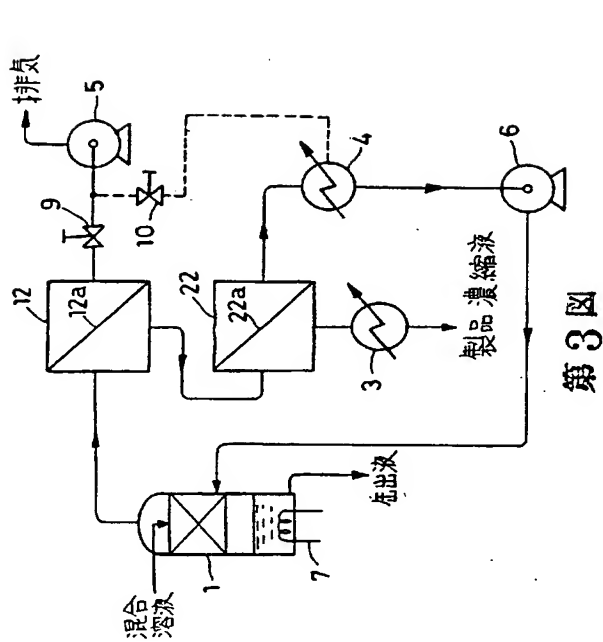
第1図

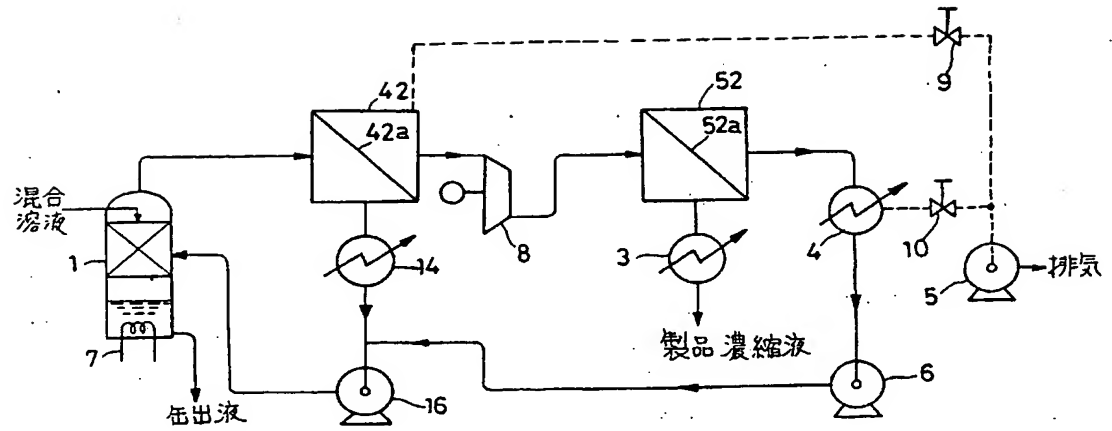


第2図

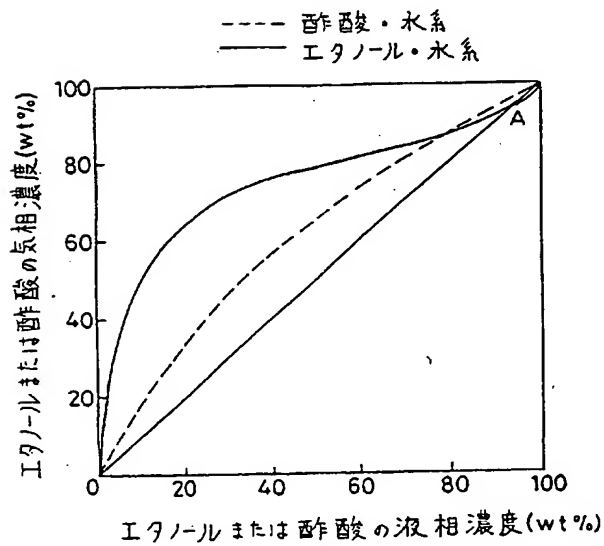


第8図

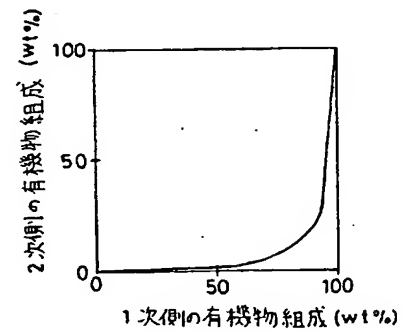




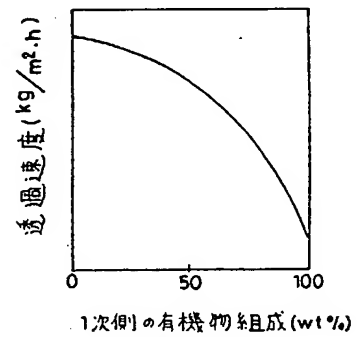
第7図



第9図



第10図



第11図

自発補正

手続補正書

昭和63年 1月22日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許第313782号

2. 発明の名称

有機物・水系混合溶液の濃縮・脱水装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市西区江戸堀1丁目6番14号  
名 称 (5111)日立造船株式会社

4. 代 理 人

住 所 大阪市南区鶴谷西之町57番地の6  
イナビル6階 電話 06-252-2436

氏 名 (6087) 井理士 岸 本 康 之 助

外4名

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

8. 補正の内容

明細書4頁下から2行～5頁1行 「膜分離～できる。」  
を削除する。

以上 万式  
番生